

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-188454

(43)Date of publication of application : 27.07.1989

---

(51)Int.Cl. C04B 35/00  
C04B 35/10

---

(21)Application number : 63-010937

(71)Applicant : NIHARA KOICHI  
NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 22.01.1988

(72)Inventor : NIHARA KOICHI  
NAKAHARA ATSUSHI

---

(54) HIGH STRENGTH COMPOSITE CERAMIC SINTERED BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase strength by dispersing specified particles in particles of a polycrystalline matrix consisting of anisotropic grains.

CONSTITUTION: Particles (A) of a polycrystalline matrix consisting of anisotropic grains, e.g., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles are mixed with particles (B) having a lower coefft. of thermal expansion than the particles A, e.g., SiC particles to disperse the particles B in the particles A. The mixture is then molded and sintered to obtain the title sintered body. This sintered body is useful as a structural material.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-188454

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)7月27日

C 04 B 35/00  
35/10Z-7412-4G  
E-7412-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高強度複合セラミック焼結体

⑯ 特 願 昭63-10937

⑰ 出 願 昭63(1988)1月22日

⑱ 発 明 者 新 原 皓 一 神奈川県横須賀市走水2丁目25番2-2号

⑲ 発 明 者 中 平 敦 神奈川県横須賀市走水1丁目10番20号 防衛大学校独身寮  
407

⑳ 出 願 人 新 原 皓 一 神奈川県横須賀市走水2丁目25番2-2号

㉑ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

㉒ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 高強度複合セラミック焼結体

2. 特許請求の範囲

1. 異方性粒子多結晶マトリックスの粒子内に、マトリックス結晶よりも熱膨張係数の低い粒子を分散していることを特徴とする高強度複合セラミック焼結体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高強度複合セラミック焼結体に関するもので、さらに詳しくは、構造材料として好適な高強度複合セラミック焼結体に関するものである。(従来の技術)

セラミック焼結体は高耐火性、高硬度であり、構造材料として広く利用されている。その中には $Al_2O_3$ のような異方性粒子でマトリックスが形成されているものがあり、そのため粒子境界で隣接粒子の熱膨張差による歪を生じ、粒子境界が破壊発生源となり強度が低下する欠点があり、エンジン部品などの構造材料としての利用が制限され

ている。

一方、セラミック焼結体マトリックスに粒子、ウイスキーを分散し、クラック進展を妨害し、靱性を向上し、その結果として強度を増大することが行われている。例えば、アメリカン・セラミックス・ソサエティー・ブルテン64(2)298-304(1985)にはSiC ウイスキーの分散による $Al_2O_3$ 焼結体の靱性強化が述べられている。特開昭59-3766号公報にはSiC と $Al_2O_3$ とがからみあった微構造の $Al_2O_3$ 焼結体の靱性強化が述べられている。また、特開昭61-21964号公報、特開昭61-174165号公報にはSiC 粒子の分散による $Al_2O_3$ 焼結体の強度増大、靱性強化及び硬度増大が述べられている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、これらの焼結体は、セラミック焼結体マトリックスに粒子、ウイスキーを分散し、クラック進展を妨害し、靱性を向上し、その結果として強度を増大するものであり、上述した破壊発生源となる異方性粒子の粒界等の欠陥は変化な

く、その欠点はいまだ残っているため、飛躍的な強度向上は望めなかった。

本発明の目的は上述した課題を解消して、構造材料として好適な高強度複合セラミック焼結体を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明の高強度複合セラミック焼結体は、異方性粒子多結晶マトリックスの粒子内に、マトリックス結晶よりも熱膨張係数の低い粒子を分散していることを特徴とするものである。

(作用)

上述した構成において、例えばSiC粒子が、マトリックスである $Al_2O_3$ 粒子内に分散しているような複合セラミック焼結体であり、 $Al_2O_3$ 粒子が異方性粒子であるため歪を生じ破壊発生源となり得る $Al_2O_3$ 粒子界面に、低膨張分散粒子であるSiC粒子により圧縮応力を与え、破壊発生源となるのを防ぐものである。

本発明の高強度複合セラミック焼結体をさらに詳しく説明する。多結晶マトリックスを形成する

異方性粒子と分散する熱膨張係数の低い粒子の組合せとしては $Al_2O_3$ マトリックス-SiC粒子、 $Al_2O_3$ マトリックス-ムライト粒子、SiCマトリックス- $Si_3N_4$ 粒子、 $Al_2O_3$ マトリックス- $Si_3N_4$ 粒子などがよい。マトリックスは異方性粒子多結晶であり、常圧焼結、加圧焼結等により緻密化され、分散相を焼結過程で粒子内に取り込むため、粒子成長するものか、あるいは分散相を焼結過程で一度固溶し、後に粒子内に分散相が析出するものでなければならない。分散相はマトリックスよりも熱膨張係数が低いことが必要であり、焼結過程でマトリックス粒子内に取り込まれるものでなければならない。分散相はマトリックス粒子内にいくつ分散しても良く、好ましくは異方性粒子の粒界を挟むように存在すると良い。

本発明の高強度複合セラミック焼結体の強度発現の機構について第1図に説明図を記したが、多結晶マトリックスを形成する異方性基材粒子1の粒界2には熱膨張差のため数100MPaのせん断応力4が発生し、破壊発生源となり、強度低下をもた

4が発生し、破壊発生源となり、強度低下をもたらす。他に気孔等のもっと大きい欠陥がある場合には、さらに強度は低くなるが、気孔等を除去してしまうと、異方性粒子1の粒界2が破壊発生源となり、強度低下をもたらす。これに対して、異方性基材粒子1の粒界2を挟むように異方性基材粒子1内に存在する熱膨張係数の低い分散粒子3は異方性粒子1の粒界2を閉じるように圧縮応力5を与え、異方性粒子1の粒界2から破壊発生するのを阻止するものである。

本発明の複合セラミック焼結体の代表的な例であるSiC- $Al_2O_3$ 複合焼結体について説明する。SiC- $Al_2O_3$ 複合焼結体は、SiC粒子がマトリックスを形成する $\alpha$ - $Al_2O_3$ 粒子内に分散していることを特徴とするものであり、粒径 $0.5\mu m$ 以下のSiC粒子を2mol %以上含み、残部が粒径 $0.5\mu m$ 以下の $Al_2O_3$ 粉末である調合粉末を成形し、 $1400-1800^\circ C$ で焼結し製造できる。第2図にSiC- $Al_2O_3$ 複合焼結体の透過型電子顕微鏡観察結果の一例を示したが、SiC- $Al_2O_3$ 複合焼結体はSiC

粒子がマトリックスである $Al_2O_3$ 粒子内に分散するものである。 $Al_2O_3$ 粒子、SiC粒子の粒径は透過型電子顕微鏡観察あるいは走査型電子顕微鏡観察により測定されるが、分散するSiC粒子は $0.5\mu m$ 以下、マトリックスである $\alpha$ - $Al_2O_3$ 粒子は $5\mu m$ 以下であることが好ましい。SiC- $Al_2O_3$ 複合焼結体は、異方性粒子である $Al_2O_3$ 粒子の $5\mu m$ 以下であることが好ましい。SiC- $Al_2O_3$ 粒子の界面において数100MPaのせん断応力が発生し、この粒界を挟むSiC粒子より粒界は2000MPaの圧縮応力を与えられることが推定され、もはやこの粒界は破壊発生源にはならない。このようなSiC- $Al_2O_3$ 複合焼結体は800MPa以上の強度を有し、さらに1000MPaの高強度となる。

SiC- $Al_2O_3$ 複合焼結体は次のようにして得られる。原料であるSiC粒子及び $Al_2O_3$ 粉末の粒径は透過電子顕微鏡により測定される。 $Al_2O_3$ 粉末中の $Al_2O_3$ 粒子は焼結中に粒子成長し、SiC粒子を粒内に取り込むもので、原料では十分粒径が小さく、焼結中に粒子成長するものでなくては

ならない。特に0.5  $\mu\text{m}$  以下であることが重要である。一方、SiC 粒子は焼結中に粒子成長した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子に取り込まれるため、微細であることが必要で、粒径0.5  $\mu\text{m}$  以下であることが重要である。さらに、0.2  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。原料の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末は、焼成後  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  になるものであれば、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  等でも良い。SiC 粒子は、 $\alpha$ 型でも  $\beta$ 型でも良い。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末及びSiC 粒子の純度は高い方が好ましく、不純物は特に高温特性を低下させる。好ましくは金属不純物が1%以下、SiC 粒子中の酸素が1%以下が良い。

以上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末、SiC 粒子を混合し、成形用の調合粉末を得る。混合はボールミル等により、湿式あるいは乾式で行う。得られた調合粉末は、乾式プレス、射出成形等により所望の形状に成形する。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末、SiC 粒子の調合粉末の成形体は常圧焼結、ホットプレス、熱間静水圧加圧焼結(HIP)により緻密化する。この時、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の粒子が成長し、SiC 粒子を取り込むだけ焼成し、

かつ、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子が成長し過ぎない焼成条件を設定する必要がある。このため、焼成温度は1400-1800  $^{\circ}\text{C}$  が良い。1400  $^{\circ}\text{C}$  を下まわると十分緻密化、粒子成長せず、1800  $^{\circ}\text{C}$  を越えると  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子、SiC 粒子が成長し過ぎ、SiC 粒子が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子中に分散し、かつ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子、SiC 粒子が微細である本発明のSiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$  複合焼結体が得られない。また、SiC の添加により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の粒子成長が抑制されることも考慮する必要がある。

焼成雰囲気はSiC 粒子の酸化を防ぐため、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気あるいは水素等の還元雰囲気が良い。熱間静水圧加圧焼結では、予め常圧焼結、ホットプレスで開気孔の少ない予備焼結体を作製し熱間静水圧加圧焼結する方法、形成体に金属、ガラス等で気密シールを施し熱間静水圧加圧焼結する方法とが可能である。

以下、実際の例について説明する。

#### 実施例

第1表記載の粒径で、純度99%以上の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末と平均粒径0.2  $\mu\text{m}$ 、純度98%の  $\beta\text{-SiC}$  粒子

とを、第1表記載の調合割合で調合し、ポリエチレン被覆鉄ボールとポリエチレン容器を用い、10時間アセトン湿式混合した。得られた調合粉末を直径50mm、厚さ10mmに予備成形し、圧力200MPaで静水圧プレスした。得られた成形体を第1表記載の温度で、圧力30MPaでホットプレスし、本発明のSiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$  複合焼結体の実施例No.1-4及び比較例No.5-8を得た。得られた焼結体はいずれも気孔率1%以下と緻密なものであった。実施例No.1-4及び比較例No.5-8について、化学分析、X線回折による結晶定量の結果、焼結体の組成は調合組成に一致した。実施例No.3の透過型電子顕微鏡写真を第2図に示した。実施例No.1-4と比較例No.5-8に関する同様の透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡観察より測定した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子、SiC 粒子の粒径、SiC 粒子の存在位置を第1表に記載した。さらに、実施例No.1-4と比較例No.5-8について、JIS-R1601により室温の三点曲げ強度を測定し、第1表に記載した。

第 1 表

	No.	粉末粒径 ( $\mu\text{m}$ )	調合組成 (mol%)		焼成温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	焼結体粒径 ( $\mu\text{m}$ )		SiC粒子の 存在状態	三点曲げ強度 (MPa)
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	SiC		$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子	SiC 粒子		
実施例	1	0.2	95	5	1700	< 3	< 0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒内	820
	2	0.2	95	5	1800	< 5	< 0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒内	1020
	3	0.2	90	10	1400	< 3	< 0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒内	1060
	4	0.2	85	15	1700	< 4	< 0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒内	1040
比較例	5	0.2	95	5	1300	< 0.5	< 0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒界	550
	6	0.5	80	20	1400	< 0.8	< 0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒界	350
	7	1	90	10	1600	< 1.2	< 0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒界	480
	8	1	80	20	1600	< 1.5	< 0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒界	520

以上のように、低膨張分散粒子であるSiC粒子が $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒内に存在する本発明の高強度複合セラミック焼結体は、SiC粒子が $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒界に存在する比較例と比べて高強度である。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明の高強度複合セラミック焼結体は、異方性粒子多結晶マトリックスの粒子内に、マトリックス結晶よりも熱膨張係数の低い粒子を分散していることを特徴とするものであり、異方性粒子の粒界を挟むように異方性粒子内に存在する熱膨張係数の低い粒子は異方性粒子の粒界を閉じるように圧縮応力を与え、異方性粒子の粒界から破壊発生するのを阻止するもので、エンジン部品等の構造材料としても応用可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の高強度複合セラミック焼結体強化機構の説明図、

第2図は本発明のSiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合焼結体の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

1…基材粒子

3…分散粒子

5…圧縮応力

2…粒界

4…せん断応力

特許出願人 新 原 皓 一

特許出願人 日本碍子株式会社

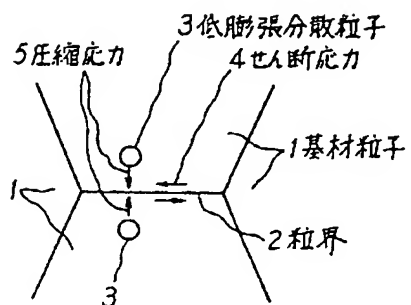
代理人弁理士 杉 村 曉 秀

代理人弁理士 杉 村 興 作



BEST AVAILABLE COPY

第 1 図



第 2 図



BEST AVAILABLE COPY